

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002348655  
PUBLICATION DATE : 04-12-02

APPLICATION DATE : 18-05-01  
APPLICATION NUMBER : 2001149681

APPLICANT : SUMITOMO METAL MINING CO LTD;

INVENTOR : OKABE SHINICHI;

INT.CL. : C23C 8/36 C23C 8/12 C23C 14/06 C23C 28/04 F01D 25/00

TITLE : MEMBER WITH SCALING PREVENTION FILM, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a member with a scaling prevention film, on which the surface scale does not stick even if used in water of high temperature and with high pressure for a long time, and to provide a method for manufacturing the same.

SOLUTION: This method for manufacturing the member comprises forming a chromium nitride film having thickness of 2-20  $\mu\text{m}$  on the surface of the base material, removing droplets adhered to the surface of the chromium nitride film, and making the surface roughness to be 1.5  $\mu\text{m}$  or less by  $R_{\text{max}}$  (a maximum roughness specified in JIS), and 0.1  $\mu\text{m}$  or less by  $R_{\text{a}}$  (an arithmetic mean roughness specified in JIS). In addition, it is preferable to form a chromium oxide layer on the surface of the chromium nitride film. The chromium oxide layer for the member of which the strength is lowered by heat treatment, is formed by means of plasma treatment in the evacuated atmosphere having oxygen partial pressure of 1-100 mTorr (0.133-13.3 Pa), at a room temperature or higher but lower than 300°C, for 0.5-5 hours.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002348655  
PUBLICATION DATE : 04-12-02

APPLICATION DATE : 18-05-01  
APPLICATION NUMBER : 2001149681

APPLICANT : SUMITOMO METAL MINING CO LTD;

INVENTOR : OKABE SHINICHI;

INT.CL. : C23C 8/36 C23C 8/12 C23C 14/06 C23C 28/04 F01D 25/00

TITLE : MEMBER WITH SCALING PREVENTION FILM, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a member with a scaling prevention film, on which the surface scale does not stick even if used in water of high temperature and with high pressure for a long time, and to provide a method for manufacturing the same.

SOLUTION: This method for manufacturing the member comprises forming a chromium nitride film having thickness of 2-20  $\mu\text{m}$  on the surface of the base material, removing droplets adhered to the surface of the chromium nitride film, and making the surface roughness to be 1.5  $\mu\text{m}$  or less by  $R_{\text{max}}$  (a maximum roughness specified in JIS), and 0.1  $\mu\text{m}$  or less by  $R_a$  (an arithmetic mean roughness specified in JIS). In addition, it is preferable to form a chromium oxide layer on the surface of the chromium nitride film. The chromium oxide layer for the member of which the strength is lowered by heat treatment, is formed by means of plasma treatment in the evacuated atmosphere having oxygen partial pressure of 1-100 mTorr (0.133-13.3 Pa), at a room temperature or higher but lower than 300°C, for 0.5-5 hours.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-348655  
(P2002-348655A)

(43) 公開日 平成14年12月4日 (2002.12.4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 2 3 C 8/36		C 2 3 C 8/36	4 K 0 2 8
8/12		8/12	4 K 0 2 9
14/06		14/06	A 4 K 0 4 4
			P
28/04		28/04	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-149681(P2001-149681)

(22) 出願日 平成13年5月18日 (2001.5.18)

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 安東 勲雄

千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属  
鉱山株式会社中央研究所内

(72) 発明者 北川 直明

千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属  
鉱山株式会社中央研究所内

(74) 代理人 100084087

弁理士 鴨田 朝雄 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スケール付着防止膜付き部材およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高温高压水中に長時間使用しても部材表面にスケールが付着しないスケール付着防止膜付き部材およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 基材の表面に窒化クロム膜を膜厚2~20 $\mu$ mの範囲で形成した後、窒化クロム膜の表面に付着しているドロップレットを取り除き、表面荒さをR<sub>max</sub>1.5 $\mu$ m以下、Ra0.1 $\mu$ m以下とする。さらに、窒化クロム膜の表面部にクロム酸化層を形成することが好ましいが、熱処理で強度が低下する部材に対しては、酸素分圧1~100mTorr (0.133~13.3Pa) の減圧雰囲気、室温以上300℃未満、0.5~5時間のプラズマ処理を施す。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材の表面に、膜厚 $2\sim 20\mu\text{m}$ の窒化クロム膜を形成した後、窒化クロム膜の表面荒さを $R_{\text{max}}$ で $1.5\mu\text{m}$ 以下、 $R_a$ で $0.1\mu\text{m}$ 以下としたスケール付着防止膜付き部材。

【請求項2】 窒化クロム膜の表面部に酸化クロム膜を形成した請求項1に記載のスケール付着防止膜付き部材。

【請求項3】 基材の表面に、膜厚 $2\sim 20\mu\text{m}$ の窒化クロム膜を形成した後、酸素分圧 $1\sim 100\text{mTorr}$  ( $0.133\sim 13.3\text{Pa}$ )の減圧雰囲気中で、室温以上 $300^\circ\text{C}$ 未満、 $0.2\sim 5$ 時間のプラズマ処理を施して、窒化クロム膜の表面部に酸化クロム膜を形成したスケール付着防止膜付き部材。

【請求項4】 基材の表面に、膜厚 $2\sim 20\mu\text{m}$ の窒化クロム膜を形成した後、窒化クロム膜の表面荒さが $R_{\text{max}}$ で $1.5\mu\text{m}$ 以下、 $R_a$ で $0.1\mu\text{m}$ 以下となるように窒化クロム膜を研磨するスケール付着防止膜付き部材の製造方法。

【請求項5】 窒化クロム膜を、さらに大気中で $300\sim 1000^\circ\text{C}$ 、 $0.2\sim 16$ 時間の熱処理を施して、窒化クロム膜の表面部に酸化クロム膜を形成する請求項4に記載のスケール付着防止膜付き部材の製造方法。

【請求項6】 基材の表面に、膜厚 $2\sim 20\mu\text{m}$ の窒化クロム膜を形成した後、酸素分圧 $1\sim 100\text{mTorr}$  ( $0.133\sim 13.3\text{Pa}$ )の減圧雰囲気中で、室温以上 $300^\circ\text{C}$ 未満、 $0.2\sim 5$ 時間のプラズマ処理を施して、窒化クロム膜の表面にクロム酸化膜を形成するスケール付着防止膜付き部材の製造方法。

【請求項7】 基材の表面に、膜厚 $2\sim 20\mu\text{m}$ の窒化クロム膜を形成した後、窒化クロム膜の表面荒さが $R_{\text{max}}$ で $1.5\mu\text{m}$ 以下、 $R_a$ で $0.1\mu\text{m}$ 以下となるように窒化クロム膜を研磨した後、酸素分圧 $1\sim 100\text{mTorr}$  ( $0.133\sim 13.3\text{Pa}$ )の減圧雰囲気中で、室温以上 $300^\circ\text{C}$ 未満、 $0.2\sim 5$ 時間のプラズマ処理を施して、窒化クロム膜の表面にクロム酸化膜を形成するスケール付着防止膜付き部材の製造方法。

【請求項8】 窒化クロム膜をカソードアーク式イオンブレーティング法で形成する請求項4～7に記載のスケール防止膜付き部材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高温高压水の中で使用する部材の表面にスケール（鉄錆、腐食生成物）が生成および蓄積することを防止または抑制したスケール付着防止膜付き部材とその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 火力発電、原子力発電の給水系には高温高压水を使用するが、この圧力、流量を制御するために、多くの金属部品や機器が使用されている。これらの

部材を高温高压水の環境下で長時間使用すると、スケールと呼ばれる鉄錆、腐食生成物が部材の表面に付着する。これは、高温高压水の中に溶け込んでいた鉄が酸化物、水酸化物などの形態に変化して付着したものと考えられている。このスケールが付着し、成長して蓄積すると、たとえば、流量計の場合には、口径が狭くなり流量が見かけ上、上昇するなど、流量計や圧力計が正しい値を示さなくなる。また、ポンプ部品の場合には、水が流れづらくなるため、ポンプ圧力が上昇し、ポンプに負荷がかかり、その寿命が短くなるといった問題が発生する。

【0003】スケールの付着を防止するために、部材をセラミック材にすることが検討されたが、アルミナなどの酸化物および窒化珪素のセラミックスは、高温高压水の中では、溶解するため、セラミック材が著しく損傷することが判明した。さらに、これらのセラミック材は衝撃に弱いので、機械部品の材料として信頼性を満たすものではなく、また、コスト面でも問題があった。

【0004】そのため、金属基材の表面をバフ研磨し、表面の凹凸を減らして、スケール付着の基点をなくすことも試みられたが、多少の効果があるものの、研磨費用の増大と複雑な形状に適用できない欠点があった。

【0005】また、湿式クロムメッキや塗装などの各種表面処理も考えられたが、これには、以下のような問題がある。すなわち、硬質クロムメッキは、膜硬度が高く、摩耗性、耐食性、機械的衝撃にも比較的優れているが、膜応力が高く、表面に微少なマイクロクラックが生成する。このクラックの割れ目を起点に、スケールが付着しはじめる。また、複雑な形状の部材にメッキを形成した場合、メッキ特有のエッジ効果で角部の膜厚が厚くなるため、寸法精度が悪くなる。メッキ液は多くの不純物を含み、通常のメッキ液には鉄分も含まれるので、これがスケールの原因となってしまう。また、塗装は有機物であり、熱水中では軟化し、溶解する。

【0006】さらに、カソードアーク式イオンブレーティングで部材表面に窒化クロムをコーティングすることも提案された。このコーティングをした後、大気中で $300\sim 1000^\circ\text{C}$ 、 $0.2\sim 16$ 時間の熱処理を行ったものは、スケール付着の防止には有効であるが、SUS630材のような部材では、熱処理で強度が低下するという問題があった。

【0007】このように、現状では、スケールの付着に関して有効な対策がなく、部材表面を磨くか、硬質クロムメッキを一部に適用しているに過ぎない。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明は、高温高压水中に長時間使用しても部材表面にスケールが付着せず、厳しい寸法精度が要求される部品や複雑形状部品にも適用でき、しかも後加工が容易で、比較的コストで得られる、スケール付着防止膜付き部材およびそ



の製造方法を提供することを目的とする。また、部材が高温の熱処理により強度が低下することがないスケール付着防止膜付き部材およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するために、本発明のスケール付着防止膜付き部材およびその製造方法は、基材の表面に窒化クロム膜を膜厚2～20 $\mu$ mの範囲で形成することを基礎とする。かかる窒化クロム膜の形成は、カソードアーク式イオンプレーティング装置を用いることが望ましい。

【0010】そして、前述のように、窒化クロム膜を形成した後に、窒化クロム膜の表面に付着しているドロップレットと呼ばれるクロム金属の粒子を取り除き、表面荒さをR<sub>max</sub>で1.5 $\mu$ m以下、Ra0.1 $\mu$ m以下とする。さらに、大気中で300～1000℃で熱処理を施すことで、窒化クロム膜の表面部にクロム酸化層を形成させることが好ましい。

【0011】一方、前述のように、窒化クロム膜を形成した後、またはさらにその膜の表面に付着しているドロップレットを除去した後、酸素分圧1～100mTorr (0.133～13.3Pa)の減圧雰囲気中で、室温以上300℃未満、0.2～5時間のプラズマ処理を施すことで、窒化クロム膜の表面部に酸化クロム層を形成させることが望ましい。この処理は、熱処理で強度が低下してしまう部材の場合に適用することが好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】 本発明に用いられる部材は、特に限定されないが、スケール付着が問題となる流量計やポンプ部品である炭素鋼やステンレス鋼に適用すると効果が大きい。

【0013】なお、部材表面は機械加工跡などがなく平滑であることが好ましい。機械加工跡などがあると、その個所で被膜の応力が集中し、膜剥離する可能性があるからである。たとえば、R<sub>max</sub>で3 $\mu$ m以下の表面荒さに研磨加工するか、研磨の困難な部材では#400程度のガラスビーズでブラスト処理などして、表面を均一にすることが望ましい。ただし、角部が重要な部材には、エッジが欠ける可能性があるのでブラスト処理は適さない。

【0014】窒化クロム膜の効果は、次のように考えられる。すなわち、高温高压水中には、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (マグネタイト)、 $\alpha$ -Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ヘマタイト)、 $\alpha$ -FeOOH (ゲーサイト)、 $\gamma$ -FeOOH (レピドロサイト)が存在している。これらが基になり、部材表面にFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>として析出し、成長する。SUS基材とスケールは、両者の金属イオンと酸素イオンが界面で同じように並ぶため、電氣的に引き合い付着力が強いと言われている。一方、窒化クロム膜とスケールは界面で不規則に並ぶため、電氣的に反発し、付着力は弱いと言われている。

る。窒化クロム膜は耐食性に優れ、高温高压水中でもほとんど酸化されず安定である。さらに、窒化クロム膜表面にも50～100Åの酸化膜が発生するが、これは結晶的に脆い酸化膜で、ステンレスの不動態膜やアルミに成長する酸化膜のような強固な膜ではなく、剥離しやすい膜である。この酸化膜の上にスケールが付着しても、酸化膜とともに容易に剥離してしまう。

【0015】窒化クロム膜は、カソードアーク式イオンプレーティング法で形成するのが好ましい。カソードアーク式イオンプレーティング装置の真空容器内に窒素ガスを導入して所定の圧力に維持した後、アーク放電によって、金属クロムを瞬時に蒸発させ、イオン化する。このとき、イオン化率は80%以上に達するが、このイオン化された蒸発粒子が、負バイアス電圧を印加した基材に引きつけられ、その表面で、導入した窒素ガスとイオン化した金属粒子とが反応して、緻密で基材との密着性がよく、良質な窒化クロム膜が形成される。

【0016】形成される窒化クロム膜の膜厚は2～20 $\mu$ mが望ましい。2 $\mu$ m未満では、耐久性が不十分となる可能性がある一方、20 $\mu$ mを超えると、ドロップレットと呼ばれる未反応のクロム粒子が付着し、膜の表面荒さが急激に増加して、スケール付着の起点となる可能性がある。また、成膜(蒸着)時間が伸びるためコストが上昇する。

【0017】スケールが付着する起点となるドロップレットをなくすためには、窒化クロム膜の表面を平滑にする必要がある。カソードアーク式イオンプレーティング法では、金属ターゲットを直接溶融、蒸発するので溶融粒子がそのまま膜表面に付着する可能性があり、これは厚膜になるほど顕著になる。この粒子は膜と反応して付着するわけではないため、膜表面から簡単に剥離できる。すなわち、簡単な研磨紙、研磨材を使用して、人の手でこする程度で容易に取り去ることができる。膜厚を2～20 $\mu$ mに形成した窒化イオン膜の表面に、このような研磨を行い、ドロップレットと呼ばれる粒子を取り除くと、表面荒さはR<sub>max</sub>で1.5 $\mu$ m以下、Ra0.1 $\mu$ m以下になり、膜本来の表面状態が得られる。

【0018】さらに、この膜に強固な酸化膜を形成させるのが望ましい。すなわち、結晶性が良く潤滑性に優れた、酸化クロムを形成させるのが好ましい。このために、酸素存在下で、雰囲気温度300～1000℃の温度で0.2～16時間、熱処理することで、窒化クロム膜の表面側に酸化クロム膜を形成する。300℃未満では、長時間熱処理を施しても、CrN膜の表面にごく薄い結晶性の低い酸化クロム膜しかできない。一方、1000℃を超える温度で熱処理を行うと、CrN膜の酸化が進みすぎて酸化クロム主体となり、脆くなってしまう可能性がある。また、高温による基材変形などが起こる可能性がある。望ましくは600℃～800℃で20分～40分、熱処理を行うのが好ましい。この熱処理温度

では、熱処理時間が20分～40分程度と短く、強固で結晶性が高いクロミナ膜 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ が形成できる。熱処理中に酸化して問題になる基材の場合には、全面コーティングすることで酸化を防止することができる。

【0019】一方、SUS630材のように、高温の熱処理で強度が低下してしまう基材の場合には、基材の表面に窒化クロム膜を形成した後、またはさらにその膜の表面に付着しているドロップレットを除去した後に、真空容器内を酸素分圧1～100mTorr (0.133～13.3Pa) の減圧雰囲気とし、部材にバイアス電圧-300～-1000Vを印加して、0.2～5時間のグロー放電によるプラズマ処理を行い、窒化クロム膜の表面側にクロム酸化層を形成する。酸素分圧1mTorr未満、バイアス電圧-300V未満またはプラズマ処理時間0.2時間未満では、長時間プラズマ処理を行ってもクロム酸化層が形成されない。一方、酸素分圧が100mTorrを超えると、プラズマ放電の継続が困難となる。また、-1000Vを超えるバイアス電圧を印加したり、5時間を超えるプラズマ処理を行うと、部材の表面粗さが増大したり、温度が400℃を超えて部材強度が低下する。酸素分圧5～20mTorr (0.665～2.66Pa) で0.5～2時間のプラズマ処理を行うのが好ましい。真空容器内には、酸素以外にアルゴンやキセノンなどの希ガス元素あるいは窒素ガスを混入させてもよい。

【0020】

【実施例】[実施例1] サイズが20×20×2mmのSUS304の試験板をエタノールで超音波洗浄し、

乾燥後、マルチアーク社製のカソードアーク式イオンプレーティング装置にセットした。蒸発ターゲットとして溶解法で作製した、純度99.9%のクロム金属を用いた。部材および蒸発材を真空チャンバー内の所定の位置にセッティングした後、真空チャンバー内を $1 \times 10^{-5}$  Torr ( $1.33 \times 10^{-3}$  Pa) まで排気し、部材にバイアス電圧-800Vを印加して、クロムボンバードメント処理を行った。この処理は、基材表面を洗浄し、基板温度を400～500℃まで上げるために行う。次に、バイアス電圧-300V、カソード電流90Aとし、毎分50ccで窒素ガスを流し、60分間、基材全面にコーティングを施した。得られた膜厚は3μmであった。

【0021】その後、ドロップレットと呼ばれる未反応クロム粒子を、SiCが混入された研磨材で除去し、表面を仕上げた。この処理により、表面荒さが $R_a = 0.08 \mu\text{m}$ 、 $R_{\text{max}} = 0.8 \mu\text{m}$ となった。

【0022】これを、温度：220℃、圧力：60気圧、pH：9.2、添加物：マグネタイト100ppm、試験液：純水にヒドラジン0.5ppmの条件のオートクレープで、50時間の試験を行い、スケール付着を評価した。比較として、SUS304基材および該基材に他のコーティング膜(Cr、Nbなど)を形成した部材およびTi基材を同様に試験し、スケール付着を評価した。その結果を表1に示す。

【0023】

【表1】

基材、コーティング	スケール付着状況	固着力
CrN膜 (実施例1)	付着量少	弱い
SUS304基材	付着量大	強い
Ti基材	付着量中	
Cr膜	付着量中	
Nb膜	付着量大	
NbN膜	付着量大	
Hf膜	付着量大	
HfN膜	膜剥離	
Ta膜	付着量大	
Crメッキ	付着量少	

【0024】表1から、各種コーティング膜の中で、CrN膜のスケール付着量が最も少ないことが明らかである。

【0025】[実施例2] SUS304で作製された、サイズφ450mm、厚さ30mm、中央にφ240mmの孔が空いたオリフィス(流量計)を、塩化メチレンで超音波洗浄し、乾燥後、マルチアーク社製のカソードアーク式イオンプレーティング装置にセットした。蒸発ターゲットとして溶解法で作製した、純度99.9%のクロムターゲットを用いた。大型部材なので、カソードを8台使用し、部材および蒸発材を真空チャンバー内の所定の位置にセッティングした後、真空チャンバー

内を $1 \times 10^{-5}$  Torr ( $1.33 \times 10^{-3}$  Pa) まで排気した。部材にバイアス電圧-800Vを印加して、クロムボンバードメント処理を行った。この処理は、基材表面を洗浄し、基板温度を400～500℃まで上げるために行う。次に、バイアス電圧-300V、カソード電流50A、窒素ガスを20mTorr (2.66Pa) 流して、30分間コーティングした。得られた膜厚は3μmであった。

【0026】その後、ドロップレットと呼ばれる未反応クロム粒子を研磨で除去し、表面を仕上げた。この処理により、表面荒さが $R_a = 0.08 \mu\text{m}$ 、 $R_{\text{max}} = 0.8 \mu\text{m}$ になった。この部品を、実際の高温高圧の環境下で

試験した結果、半年経過しても流量に変化は見られなかった。一方、コーティングしないSUS304製品についても、同様の試験を行ったところ、3ヶ月でスケールが付着し、流量に変化が見られた。

【0027】[実施例3] SUS304で作製された、サイズφ10mm、長さが56mmのポンプ部品に、実施例1と同様な処理を行い、膜厚15μmのCrNをコーティングした。これを高温高圧下で使用するポンプに組み込み、試験を行った結果、10ヶ月経過しても、ポンプ圧に変化は見られなかった。一方、比較として、コーティングしないSUS304製品についても、同様の試験を行ったところ、半年経過すると、スケールが付着し、流路が狭くなり、ポンプ圧が上昇していた。

【0028】[実施例4] サイズが20×20×2mmのSUS304の試験板をエタノールで超音波洗浄し、乾燥後、マルチアーク社製のカソードアーク式イオンプレーティング装置にセットした。蒸発ターゲットとして溶解法で作製した、純度99.9%のクロム金属を用いた。部材および蒸発材を真空チャンバー内の所定の位置にセッティングした後、真空チャンバー内を $1 \times 10^{-5}$  Torr ( $1.33 \times 10^{-3}$  Pa)まで排気し、部材にバイアス電圧-800Vを印加して、クロムボンバードメント処理を行った。この処理は、基材表面を洗浄し、基板温度を400~500℃まであげるために行

う。次に、バイアス電圧-300V、カソード電流90Aとし、毎分50ccで窒素ガスを流し、60分間、基材全面にコーティングを施した。得られた膜厚は3μmであった。

【0029】その後、ドロップレットと呼ばれる未反応クロム粒子を、SiCが混入された研磨材で除去し、表面を仕上げた。この処理により、表面荒さがRa=0.08μm、Rmax=0.8μmとなった。

【0030】さらに、大気中で800℃の電気炉により20分間の熱処理を行った。電気炉から取り出した後は、自然冷却した。膜表面をX線回析により結晶性を分析したところ、ピークの高い順にCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>N、CrNよりなっていた。

【0031】これを、温度：220℃、圧力：60気圧、pH：9.2、添加物：マグネタイト100ppm、試験液：純水にヒドラジン0.5ppmの条件のオートクレープで、50時間の試験を行い、スケール付着を評価した。比較として、SUS304基材および該基材に他のコーティング膜（Cr膜、Nb膜など）を形成した部材およびTi基材を同様に試験し、スケール付着を評価した。その結果を表2に示す。

【0032】

【表2】

基材、コーティング	スケール付着状況	固着力
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CrN膜（実施例4）	付着量極少	弱い
SUS304基材	付着量大	強い
Ti基材	付着量中	
Cr膜	付着量中	
Nb膜	付着量大	
NbN膜	付着量大	
Hf膜	付着量大	
HfN膜	膜剥離	
Ta膜	付着量大	
Crメッキ	付着量少	

【0033】表2から、各種コーティング膜の中では、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・CrN膜のスケール付着量が最も少ないことが明らかである。

【0034】[実施例5] インコネル600で作製された、サイズφ10mm、長さが56mmのポンプ部品に、実施例4と同様に、膜厚15μmのCrNをコーティングし、実施例4と同様に、大気中で800℃の電気炉により20分間の熱処理を行った。これを高温高圧下で使用するポンプに組み込み、使用試験を行った結果、10ヶ月経過しても、ポンプ圧に変化は見られなかった。一方、比較として、コーティングしないインコネル600製品についても、同様の試験を行ったところ、半年経過すると、スケールが付着し、流路が狭くなり、ポンプ圧が上昇していた。

【0035】[実施例6] SUS304基板上に、実

施例4と同様に、膜厚15μmのCrNコーティング膜を形成した後、大気中で300℃の電気炉により16時間の熱処理を行った。電気炉から取り出した後は、自然冷却した。膜表面をX線回析により結晶性を分析したところ、ピークの高い順にCrN、Cr<sub>2</sub>N、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>よりなっていた。この試験片を実施例4と同様の条件でオートクレープ試験に供した結果、スケール付着量は非常に少なかった。

【0036】[実施例7] 実施例5と同様のポンプ部品に、膜厚15μmのCrNをコーティングし、実施例6と同様に、大気中で300℃の電気炉により16時間の熱処理を行った。これを高温高圧下で使用するポンプに組み込み、使用試験を行った結果、10ヶ月経過しても、ポンプ圧に変化は見られなかった。

【0037】[実施例8] サイズが50×100×1



0 mmのSUS630の試験片をエタノールで超音波洗浄した後、マルチアーク社製のカソードアークイオンプレーティング装置にセットした。蒸発源には、溶解法で作製した純度99.9%の金属クロムを用いた。イオンプレーティング装置の真空容器内を $1 \times 10^{-6}$  Torr ( $1.33 \times 10^{-6}$  Pa)まで排気した後、試験片にバイアス電圧-800Vを印加して、クロムイオンボンバードメント処理を2分間行った。このとき放射温度計で測定した部材の温度は450℃であった。

【0038】次に、バイアス電圧-300V、窒素ガス圧50mTorr (6.65 Pa)、クロムカソード電流100Aで、試験片の全面に60分間コーティングを施した。このとき放射温度計で測定した試験片の温度は350℃であった。次に、アルゴンガス16SCCM、酸素ガス4SCCMを導入して、真空容器内の圧力を40mTorr (5.32 Pa)とし、CrNコーティング処理した試験片にバイアス電圧-1000Vをかけ、60分間のグロー放電による低温プラズマ処理を施し

た。このとき放射温度計で測定した部材の温度は200℃であった。得られたCrN膜厚は3μmであった。作製した試験片の表面をXPSで深さ分析した結果、表面に約25nmのCr酸化物層が生成していた。

【0039】この試験片についてビッカース硬度を測定した。また、比較として、処理を行わないSUS630材およびCrN膜を研磨することなく、大気中800℃でCrN膜に熱処理を施したSUS630材の試験片についてもビッカース硬度を測定した。これらの結果を表3に示す。

【0040】さらに、これらの試験片を、220℃、50時間のオートクレープ試験に供し、スケール付着を評価した。試験液は、マグネタイトを100ppm、ヒドラジン0.5ppm添加した純水とした。その結果も表3に示す。

【0041】

【表3】

試験片材質	ビッカース硬度 圧子荷重10kgf	スケール付着状態	固着力
SUS630/ CrN膜・プラズマ処理 (実施例8)	400HV	付着量微少	弱い
SUS630材	400HV	付着量大	強い
SUS630/ CrN膜(研磨なし)・ 熱処理	300HV	付着量少	弱い

【0042】表3から、CrN膜・プラズマ処理をした本実施例のものが、硬度の低下もなく、もっともスケール付着量が少なかったことがわかる。

【0043】【実施例9】 SUS630で作製されたφ90mm、高さ65mmのバルブ部品をエタノールおよびアセトンで超音波洗浄し、乾燥したのち、クロムイオンボンバード時間が10分間である以外は、実施例1と同様な処理を行った。この部品を常温大気下でバルブ開閉動作試験した結果、部品に著しい損傷は発生せず、強度が低下していないことがわかった。また、この部品を、実施例8と同様の条件で、オートクレープ試験に供した結果、スケール付着量は非常に少なかった。

【0044】【実施例10】 サイズが50×100×10mmのSUS630の試験片を用い、プラズマ処理前のCrNコーティング表面を、SiCが混入された研

磨剤で、表面粗さRa=0.08μm、Rmax=1.1μmに研磨した以外は、実施例8と同様な処理を行った。この部品を、実施例8と同様の条件で、オートクレープ試験に供した結果、スケール付着量は非常に少なかった。

【0045】

【発明の効果】 本発明により、高温高圧水中に長時間使用しても、部材の表面にスケールが付着しないスケール付着防止膜付き部材およびその製造方法を提供することができる。特に、本発明は、厳しい寸法精度が要求される部品や、複雑形状の部品に適用でき、しかも後加工が不要で比較的低コストでこれらの部材が得られる。また、熱処理により強度が低下する部材にも適用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

(参考)

F 01 D 25/00

F 01 D 25/00

P



:(7) 002-348655 (P2002-348655A)

(72)発明者 岡部 信一

千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属  
鉱山株式会社中央研究所内

Fターム(参考) 4K02S BA02 BA05 BA12 BA22

4K029 AA02 AA27 BA43 BA5S BB02

CA03 DD06 EA01 EA03 EA0S

4K044 AA02 BA15 BA1S BB01 BB03

BC02 CA12 CA13